



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06057103 A**

(43) Date of publication of application: 01 . 03 . 94

(51) Int. Cl.

C08L 63/00
C08G 59/40
C08G 59/68
C08K 3/36
C08K 5/54
G02B 7/02
G03F 7/038
G03F 7/075

(21) Application number: **04214174**

(22) Date of filing: 11 . 08 . 92

(71) Applicant: **YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE**(72) Inventor: **TAKEYAMA SHUICHI****(54) PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a resin composition which readily cures upon ultraviolet irradiation and suffers little cure shrinkage by mixing an epoxy resin with a cationic photopolymerization initiator, a silane coupling agent, and a given amount of a silica powder having a specific refractive index.

CONSTITUTION: This resin composition is produced by mixing an epoxy resin component (A) consisting of a bisphenol epoxy resin and an alicyclic epoxy resin (e.g.

vinylcyclohexene diepoxide) with a cationic photopolymerization initiator (e.g. p-chlorobenzenediazonium hexafluorophosphate), a silane coupling agent (e.g. γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane), and a silica powder having a refractive index of 1.54-1.56, the amount of the powder being 15-50 pts.wt. per 100 pts.wt. the component (A). When this composition is used for bonding lenses to a support therefor, the optical axis shifts little because the cure shrinkage of the composition is little.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-57103

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	NLC	8830-4 J		
C 0 8 G 59/40	NJJ	8416-4 J		
59/68	NLE	8416-4 J		
C 0 8 K 3/36	NKX	7242-4 J		
5/54		7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-214174

(22)出願日 平成4年(1992)8月11日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 武 山 秀 一

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74)代理人 弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

(54)【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】ビスフェノール型エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂成分、カチオン性光重合開始剤、シランカップリング剤および屈折率1.54～1.56のシリカ粉末を含有し、該シリカ粉末の含有量が上記エポキシ樹脂成分100重量部に対して15～50重量部であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【効果】本発明の樹脂組成物は紫外線の照射により容易に硬化し、ガラスとプラスチック、ガラスとガラスの接着に用いることができる。硬化にあたって、収縮率が極めて小さいのでレンズとその支持体の接着するのに用いてもレンズの光軸のズレが極めて少ない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ビスフェノール型エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂成分、カチオン性光重合開始剤、シランカップリング剤および屈折率1.54～1.56のシリカ粉末を含有し、該シリカ粉末の含有量が上記エポキシ樹脂成分100重量部に対して15～50重量部であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硬化収縮が小さい光硬化性樹脂組成物に関する。

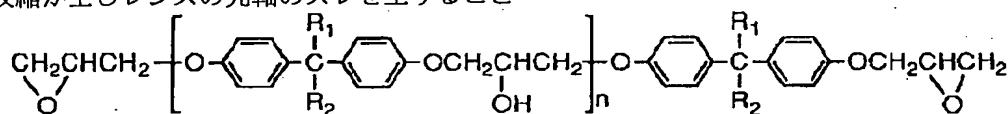
【0002】

【従来の技術】近年、紫外線の照射によって硬化する樹脂組成物が、接着剤、コーティング剤等として各種の分野で用いられるようになってきている。このような光硬化性樹脂組成物のひとつとして、光硬化性エポキシ樹脂組成物が知られている。

【0003】例えば、特開平2-113022号公報に於いては、脂環式エポキシ樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂とから選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂100重量部に対し、カチオン性紫外線重合開始剤0.5～10重量部と、エポキシ基を有するシランカップリング剤0.1～10重量部とを含有する紫外線硬化型エポキシ樹脂組成物が開示されている。

【0004】上記で例示される光硬化性エポキシ樹脂組成物は、硬化の際に加熱が不要で、発熱することもなく、その硬化物は透明で適度な硬さであるので、電子部品用、ガラス用等の接着剤として使用することができる。

【0005】ところが、例えばレンズをその支持体に接着する（レンズをその鏡筒部と接着する）に際し、従来の光硬化性エポキシ樹脂組成物からなる接着剤を使用すると、硬化収縮が生じレンズの光軸のズレを生ずること*



... (1)

【0012】式(1)に於いて、 R_1 、 R_2 は各々独立にアルキル基または水素原子であり、好ましくはメチル基または水素原子である。 n は平均繰返し数で0以上の数である。

【0013】好ましいビスフェノール型エポキシ樹脂は、式(1)に於いて R_1 、 R_2 が水素原子またはメチル基であって、エポキシ当量170～1000、特に180～900のものが好ましい。この好適なビスフェノール型エポキシ樹脂はビスフェノールA、ビスフェノールFまたはビスフェノールADとエビハロヒドリンと

*があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】かくして本発明は、硬化収縮がより小さく、特に接着剤として好適に用いられる光硬化性樹脂組成物の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく、比較的硬化収縮率の低いビスフェノール型エポキシ樹脂と脂環式エポキシ樹脂を併用するエポキシ樹脂組成物に焦点をあて、そこに配合すべき充填剤につき鋭意研究を行った結果、充填剤として特定の屈折率を有するシリカ粉末を配合することにより、光照射により充分硬化が進行し、しかも硬化収縮率が4%未満となるという事実をつきとめ本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明によれば、ビスフェノール型エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂成分、カチオン性光重合開始剤、シランカップリング剤および屈折率1.54～1.56のシリカ粉末を含有し、該シリカ粉末の含有量が上記エポキシ樹脂成分100重量部に対して15～50重量部であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物が提供され、本発明の目的が達成される。

【0009】

【構成】以下、本発明の構成を詳述するが、本発明のより好ましい態様およびそれに基づく利点が明らかとなろう。

【0010】エポキシ樹脂成分

本発明に於いては、エポキシ樹脂成分としてビスフェノール型エポキシ樹脂と脂環式エポキシ樹脂を併用する。

【0011】ビスフェノール型エポキシ樹脂としては下式(1)で示される構造を有するエポキシ樹脂が代表的である。

【化1】

を周知の方法で反応させることにより、各々ビスフェノールA型エポキシ樹脂($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{メチル基}$)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{水素原子}$)、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂($\text{R}_1 = \text{メチル基}$ 、 $\text{R}_2 = \text{水素原子}$)として容易に取得することができる。

【0014】脂環式エポキシ樹脂としては、シクロヘキセンオキシド基、トリシクロデセンオキシド基、シクロペンテンオキシド基等を有する化合物が代表的であり、具体的には、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ビニ

3

ルシクロヘキセンモノエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スビロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチレン)アジペート、ビス(2-メチル-4, 5-エポキシシクロヘキシルメチレン)アジペート等があげられる。

【0015】このような脂環式エポキシ樹脂は、周知の化合物であり、一部は容易に市場から入手することができる。

【0016】なかでも好ましい脂環式エポキシ樹脂としてビニルシクロヘキセンジエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチレン)アジペートを挙げることができる。

【0017】脂環式エポキシ樹脂は、光重合開始剤によって硬化され易く、低エネルギー量で短時間に硬化を行えるという特徴を有する。

【0018】本発明ではビスフェノール型エポキシ樹脂と脂環式エポキシ樹脂を併用するがビスフェノール型エポキシ樹脂100重量部に対して、脂環式エポキシ樹脂は通常50~90重量部、とくには65~75重量部配合される。このように両者を併用することにより光の照射により短時間に硬化すると共に接着強度が維持される。

【0019】光カチオン重合開始剤

本発明に用いるカチオン性光重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルフォニウム塩、芳香族セレンニウム塩、メタロセン化合物等のカチオン性化合物が代表的である。

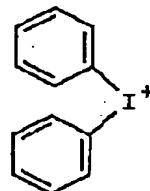
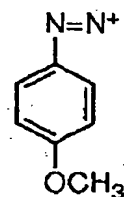
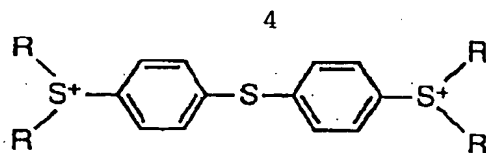
【0020】これらの光重合開始剤は、いずれも紫外線によって分解し、ルイス酸を放出し、このルイス酸がエポキシ基をカチオン重合する。

【0021】カチオン性光重合開始剤のうち、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルフォニウム塩、芳香族セレンニウム塩のカチオン部分は、例えば下記式で示されるものであり、対応するアニオンは、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 等である。

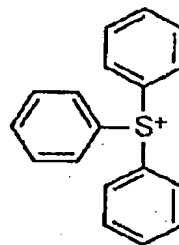
【0022】

【化2】

10



20



【0023】

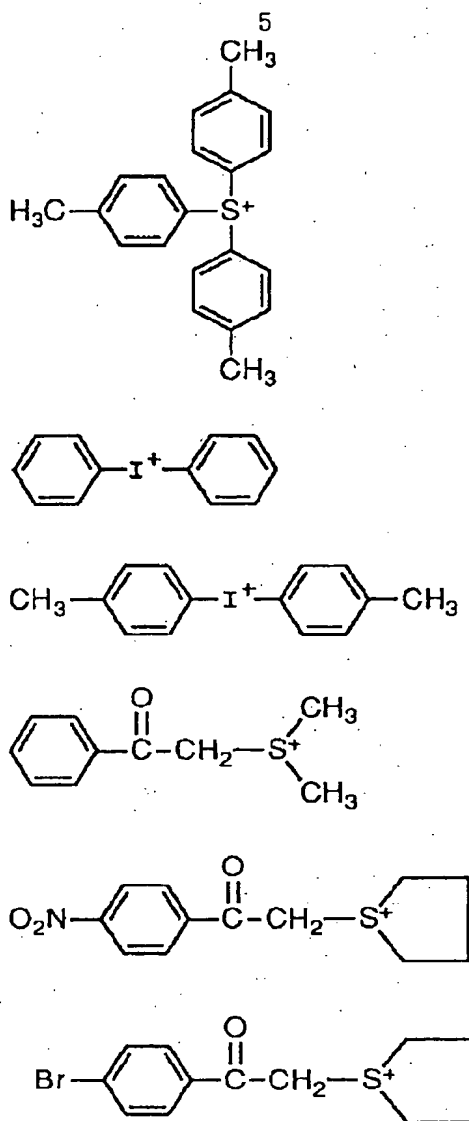
【化3】

30

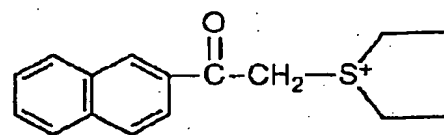
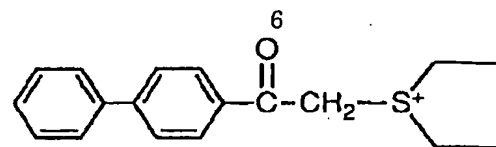
40

(4)

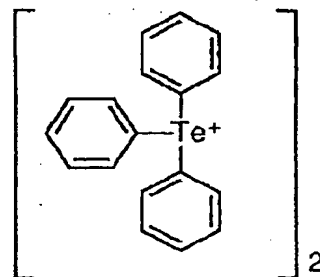
特開平 6-57103



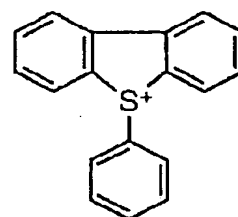
【0024】
【化4】



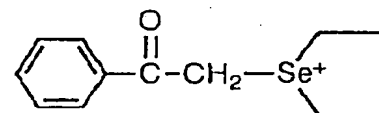
10



20



30



【0025】カチオン性光重合開始剤として、より具体的には、p-クロロベンゼンジアゾニウム・ヘキサフルオロフォスフェイト、p-メトキシベンゼンジアゾニウム・ヘキサフルオロフォスフェイト、ジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロフォスフェイト、トリフェニルスルフォニウム・ヘキサフルオロフォスフェイト、p-メトキシベンゼンジアゾニウム・ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルフォニウム・ヘキサフルオロアンチモネート等があげられる。

40

【0026】また、カチオン性光重合開始剤の市販品としては、芳香族ジアゾニウム塩のULTRASET（旭電化社製）、AMERICURE（アメリカン社製）等、芳香族ヨードニウム塩のUVIシリーズ（GE社製）、FCシリーズ（3M社製）等、芳香族スルフォニウム塩のOPTOMER SP-150、SP-170（旭電化社製）、UVIシリーズ（UCC社製）、UVEシリーズ（GE社製）、FCシリーズおよびFXシリーズ（3M社製）等、メロセン化合物のIRUGACURE 261（CIBA-GEIGY社製）等

50

があげられる。

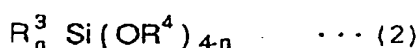
【0027】これらのカチオン性光重合開始剤の分解に有効な波長と硬化速度は、カチオン性光重合開始剤の構造とエポキシ樹脂の種類によって変わるので、使用するエポキシ樹脂および用途により適当な光重合開始剤を選択すればよい。

【0028】本発明の組成物において、カチオン性光重合開始剤は、エポキシ樹脂成分100重量部に対して0.1~8.0重量部、特に0.5~5.0重量部が好ましい。

【0029】シランカップリング剤

本発明で用いるシランカップリング剤としては、エポキシ基を有するものが好ましく、下記一般式(2)で示されるシラン化合物が代表的である。

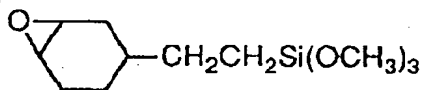
【化5】



【0030】式(2)に於いて、OR⁴は、式(2)の化合物が水と接触して加水分解し、シラノール基(Si-OH)を発生し得る基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基である。また式(2)に於いて、R³はエポキシ基を有する有機基であり、nは1~3の整数である。

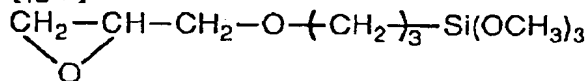
【0031】式(2)の化合物の代表例としてはβ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

【化6】



γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

【化7】



などを挙げることができる。

【0032】上記(2)式で示されるシランカップリング剤は、その有機基R³がエポキシ樹脂と光硬化の際にカチオン共重合して化学結合を形成し、また、そのOR⁴は、微量の水分により加水分解によってシラノールとなり、ガラスおよび充填剤であるシリカ粒子の表面のSi-OHと縮合反応し、共有結合を形成すると推定される。いずれにせよエポキシ樹脂の硬化物とガラスとの接着性を改善し、本発明の接着剤の接着力の向上に寄与すると共に、カチオン重合速度を早くすることに寄与する。

【0033】このようなシランカップリング剤はエポキシ樹脂成分100重量部に対して、通常0.1~15重量部、好ましくは3~10重量部配合される。

【0034】シリカ粉末

本発明の組成物にあっては、屈折率1.54~1.56

のシリカ粉末を用いる。シリカ粉末としては無定形、結晶形いずれでも良く、例えば上記範囲の屈折率の石英粉末を使用することができる。特に、1.54~1.56とするのは、エポキシ樹脂の屈折率にほぼ等しくすることで、紫外線の透過性を高めて硬化を速くし、接着部分のずれを、おさえるために重要である。

【0035】このようなシリカ粉末を配合することにより硬化収縮率が著しく低下する。また屈折率が1.54~1.56の範囲であるため、未硬化の組成物は照射する紫外線に対して実質的に透明で、シリカ粉末によって紫外線が散乱することがなく、組成物の内部まで紫外線が透過する。従って、組成物の硬化反応は充分に進行し、充填剤の配合により光硬化が阻害されるようなことはない。

【0036】シリカ粉末はエポキシ樹脂100重量部に対して、通常15~50重量部、特に20~40重量部配合される。この配合量であれば硬化収縮率が低くしかも光硬化反応が充分に進行する。

【0037】任意成分

20 本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記の成分を含有するが、本発明の目的を損わない範囲でこの他、ベンゾフェノン等の光増感剤、さらには、増粘剤、可塑剤、安定剤、粘着性付与剤等を含有させることができる。また、必要に応じ、少量の溶剤を含有させることもできる。

【0038】樹脂組成物の調製、使用方法

本発明の光硬化性樹脂組成物は、その含有成分を計量、攪拌、混合することで得られる。そして、暗所に保存する。

30 【0039】本発明の光硬化性樹脂組成物の硬化は、水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光等を紫外線照射源として用い、150~450nmの波長の紫外線を含む強度1~120mW/cm²の光線を、空気中もしくは不活性ガス雰囲気中で照射することにより行うことができる。空気中で照射する場合は、照射源として高圧水銀灯を好ましく用いることができる。

40 【0040】本発明の光硬化性樹脂組成物は、種々の材質の被着体を接着し得るが、特に、従来は適切な接着剤が少なかったポリカーボネート系樹脂とガラス、ABS系樹脂とガラス、ポリエーテルイミド系樹脂とガラスの接着、更にはガラスとガラスの接着、上記樹脂相互の接着に有用である。

【0041】

【実施例】本発明を、実施例に基づき、具体的に説明する。

【0042】表1に示す組成の光硬化性樹脂組成物を用意した。これらを用いて、下記の方法で、剪断接着力、硬化収縮率(体積収縮率%)、光硬化性を評価した。また、硬化前の樹脂組成物の透明性を観察した。結果を表1に示した。

【0043】(1) 剪断接着力の測定

バイレックスガラス上に、樹脂組成物を厚さ10 μ mとなるように塗工し、その上に他のバイレックスガラスをのせ、高圧水銀ランプを用い、18mW/cm²の紫外線強度で10分間の紫外線照射を行ない、試料を作製した。これらの試料について、1mm/分で圧縮テストを行ない、せん断接着強さを求めた。

【0044】(2) 硬化収縮率の測定方法

$$(\text{固体比重} / \text{液体比重} - 1) \times 100 \quad \dots (1)$$

【0045】(3) 光硬化性の評価方法

高圧水銀ランプ下で、バイレックスガラス間にはさんだ接着剤に1000mJ/cm²の光を照射した場合、硬化する場合を○、硬化しない場合を×、一部硬化する場合を△として、目視により判断した。

* 電子比重測定装置 (SD-120L型: ミラージュ貿易社製) を用いて、未硬化の樹脂と硬化後の樹脂の比重を求め、下記式(1)より算出した。液体比重は、未硬化樹脂を50mlのビーカーに計量し、比重既知のガラスキューブを漬浸する方法で求めた。また、固体比重は、高圧水銀ランプで6000mJ/cm²のエネルギーを照射して樹脂を硬化し、厚さ500 μ mのシートを得、このシートについて測定することにより求めた。

10※【0046】(4) 透明性の評価方法

目視により判断した。

【0047】

【表1】

表 1

	実 施 例						比 例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	例
ビスフェノールA型 エポキシ樹脂	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
	33	33	33	33	33	32	33	32	33	33	32	32
脂環式エポキシ樹脂	34	34	34	34	34	35	34	35	34	34	35	35
	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
カチオン性光重合 開始剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
シランカップリング 剤	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
フィラー	20	25	30	40	50	40	20	25	10	55	60	60
硬化収縮率 (%) (体積収縮率)	3.7	3.0	2.4	1.6	1.0	1.7	4.2	3.5	4.7	1.2	1.0	1.0
接着強さ (kgf/cm ²) ガラス/ガラス	47	50	43	46	44	45	30	32	43	40	30	30
光硬化性	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△	△	△
外 観	半透明	半透明	半透明	半透明	半透明	半透明	乳白色	乳白色	半透明	半透明	半透明	半透明

【0048】以上の結果から明らかな如く、屈折率1.54の石英フィラーを用いた実施例1~6では、いずれの場合も体積収縮率が4.0%未満であり、また、光硬化性、接着強さとも良好であり、レンズとその支持体の接着のための接着剤として使用できる。一方、屈折率が1.45である微粉シリカ（アエロジル200）を用いた場合、硬化前の混合物が乳白色となり光硬化性に劣り接着力に劣る結果となった。

【0049】なお、表1中の配合成分につき以下に説明する。

*1 KRM-2410:ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量190、旭電化工業社製

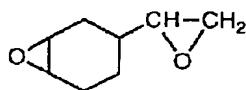
*2 KRM-2510:ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量450、旭電化工業社製

*3 KRM-2206:脂環式エポキシ樹脂、ビニルシクロヘキセンジオキシド、エポキシ当量72、旭電化工業社製

化学式は下記に示す通りである。

【0050】

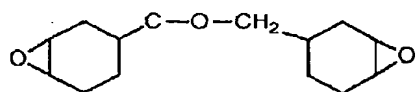
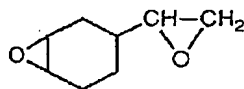
【化8】



【0051】*4 KRM-2200:脂環式エポキシ樹脂、エポキシ当量120~130、旭電化工業社製
下記で示される2つの化合物の混合物である。

【0052】

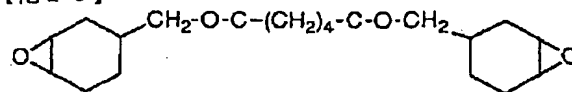
【化9】



【0053】*5 KRM-2199:脂環式エポキシ樹脂、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチレン)アジペート、エポキシ当量200、旭電化工業社製
化学式は下記に示す通りである。

【0054】

【化10】

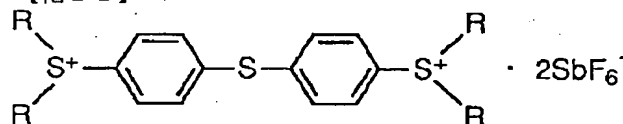


10 【0055】*6 SP-170:カチオン性光重合開始剤、旭電化工業社製

化学式は下記に示す通りである。

【0056】

【化11】



20 【0057】*7 A186:β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(日本ユニカー社製)

*8 FG-54B:屈折率1.54の石英ガラスの粉砕品(龍森社製)

*9 アエロジル:屈折率1.45の高温加水分解法シリカ(日本アエロジル社製)

【0058】

30 【発明の効果】本発明の樹脂組成物は紫外線の照射により容易に硬化し、ガラスとプラスチック、ガラスとガラスの接着に用いることができる。硬化にあたって、収縮率が極めて小さいのでレンズとその支持体の接着するのに用いてもレンズの光軸のズレが極めて少ない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

G02B 7/02

G03F 7/038

7/075

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

503

501